



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 101 15 222.1

Anmeldetag: 28. März 2001

Anmelder/Inhaber: Kuraray Specialities Europe GmbH,
65929 Frankfurt/DE

Erstanmelder: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale, Verfahren
zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

IPC: C 08 F 8/28

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. September 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Beschreibung

- 5 Hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

10

Bekannt ist, Polyvinylbutyrale zusammen mit Weichmachern durch Extrusion zu Folien zu verarbeiten, die insbesondere zur Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern eingesetzt werden.

- 15 Zur Erhöhung des Molekulargewichtes solcher Polyvinylbutyrale wird in der EP-A-0 211 818 vorgeschlagen, Polyvinylbutyrale durch stabile intermolekulare Diacetalverknüpfungen, zu vernetzen. Die Vernetzung erfolgt dabei durch Aldehyde mit mindestens zwei Aldehydgruppen. Das Vernetzungsmittel wird dabei vor oder während der Acetalisierung der Polyvinylalkohole mit Butyraldehyd zugegeben.

20

Die Vernetzung von Polyvinylbutyralen mit Dialdehyden führt jedoch aufgrund der hohen Reaktivität der Aldehyde zu stark vernetzten, sehr hochmolekularen und daher teilweise unlöslichen Polyvinylbutyralen. Darüber hinaus ist die Vernetzungsreaktion aufgrund der geringen Selektivität nur schwer kontrollierbar, wodurch die Herstellung reproduzierbarer Produktqualitäten sehr schwierig ist.

25

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Polyvinylbutyrale zur Verfügung zu stellen, die eine höhere mechanische Festigkeit aufweisen als nicht vernetzte Produkte und die sich darüber hinaus noch reproduzierbar herstellen lassen.

30

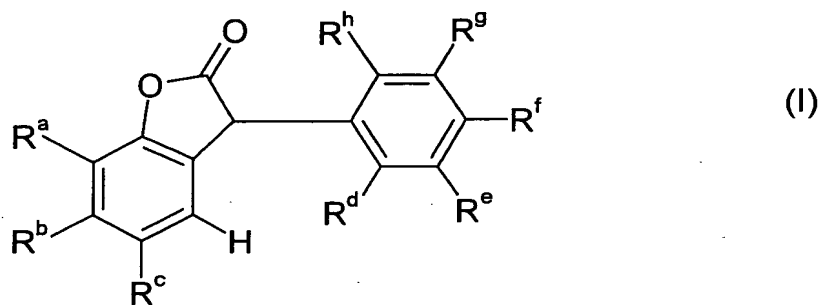
Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich hochmolekulare Polyvinylbutyrale durch Vernetzung mit Benzofuranon oder dessen Derivaten reproduzierbar herstellen lassen.

- 5 Diese Verbindungen werden normalerweise als Stabilisatoren für verschiedene Polymere eingesetzt, wobei sie einen Molekulargewichts-Abbau durch thermische oder mechanische Belastung effektiv vermindern. Dass sie dagegen dem Abbau des Molekulargewichts sogar durch einen Aufbau desselben entgegenwirken und sich somit als Vernetzungsadditive eignen, ist völlig neu und darüber hinaus auch
- 10 absolut unerwartet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit Benzofuranon und/oder mindestens einem Derivat desselben als

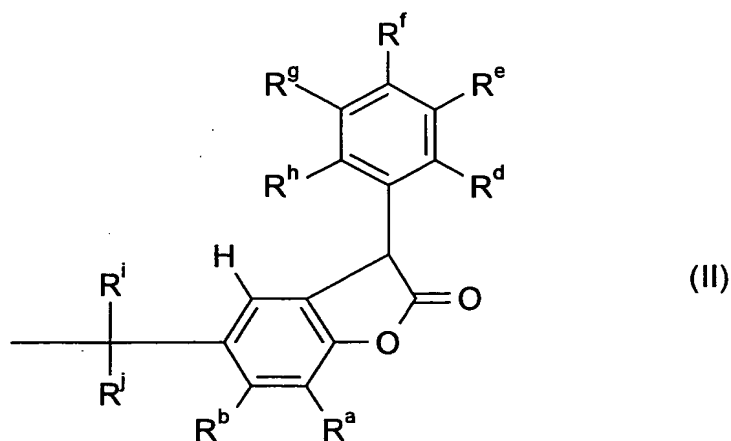
15 Vernetzungsreagenz.

Bevorzugte Vernetzungsreagenzien sind Verbindungen der Formel (I)



20 worin R^a , R^b , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl mono-, di- oder trisubstituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy bedeuten und R^c eine der

25 oben für R^a , R^b , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h angegebenen Bedeutungen besitzt oder einen Rest der Formel (II)



bedeutet, worin R^a , R^b , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und R^i und R^j unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, wobei mindestens zwei der Reste R^d , R^e , R^f , R^g und R^h Wasserstoff bedeuten.

Besonders bevorzugte Vernetzungsreagenzien sind Verbindungen der Formel (I),
worin

- 10 R^b Wasserstoff bedeutet und/oder
 R^d bis R^h Wasserstoff bedeuten und/oder
 R^a und R^c C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere tert.-Butyl, oder unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl
bedeuten.

15 Wenn R^c einen Rest der Formel (II) bedeutet, dann bedeuten R^i und R^j
vorzugsweise beide Methyl.

20 Durch welche Struktureinheit die Polyvinylbutyral-Moleküle miteinander verknüpft
sind kann nicht beschrieben werden, da der Vernetzungsmechanismus mittels
Benzofuranon-Derivaten nicht bekannt ist.

Die erfindungsgemäßen Polyvinylbutyrale zeichnen sich durch eine deutliche
Erhöhung der mechanischen Festigkeit gegenüber herkömmlichen Produkten aus.

Als Ausgangsmaterialien können alle dem Fachmann bekannten Polyvinylbutyrale eingesetzt werden, d.h. die Ausgangs-Polyvinylbutyrale sind hinsichtlich des Molekulargewichts in keinsten Weise beschränkt. Vorzugsweise werden jedoch Polyvinylbutyrale mit einem Molekulargewicht von mindestens 50 000 g/mol

eingesetzt. Die Polyvinylalkoholgehalte der als Ausgangsmaterialien eingesetzten Polyvinylbutyrale liegen vorzugsweise zwischen 10 und 25 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 16 und 23 Gew.-%. Die Polyvinylacetatgehalte der als Ausgangsmaterialien eingesetzten Polyvinylbutyrale liegen vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß hergestellten, hochmolekularen, vernetzten Polyvinylbutyrale enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform Weichmacher oder Weichmacher-Mischungen. Als Weichmacher können dabei alle dem Fachmann bekannten Weichmacher eingesetzt werden, insbesondere Ester von mehrwertigen Säuren, mehrwertigen Alkoholen oder Oligoetherglykolen. Bevorzugte Weichmacher sind z.B. Diester von aliphatischen Diolen sowie von aliphatischen Polyetherdiolen bzw. von Polyetherpolyolen, mit aliphatischen Carbonsäuren, vorzugsweise Diester von Polyalkylenoxiden, insbesondere Diester des Di-, Tri- und Tetraethylenglykols mit aliphatischen oder aromatischen (C_6 - C_{12})-Carbonsäuren, ferner Diester von aliphatischen oder aromatischen (C_2 - C_{18})-Dicarbonsäuren mit aliphatischen (C_4 - C_{12})-Alkoholen, vorzugsweise Dihexyladipat sowie Mischungen der genannten Ester. Der Weichmacher wird dabei in den dem Fachmann bekannten, üblichen Mengen eingesetzt, wobei der Weichmachergehalt vorzugsweise zwischen 25 und 80 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile PVB liegt.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist folglich auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyvinylbutyrale, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Vernetzungsreagenz sowie gegebenenfalls der Weichmacher zum Polyvinylbutyral hinzugegeben werden, die Mischung gegebenenfalls homogenisiert wird und bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 280°C thermisch vernetzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Vernetzung durch alkalische oder saure Additive katalysiert.

Als alkalische bzw. saure Additive können beispielsweise Alkali- und/oder Erdalkali-hydroxide, -alkanoate, -carboxylate, -sulfate, -chloride, -nitrate, -phosphate bzw. freie organische und/oder anorganische Säuren sowie Amine eingesetzt werden.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen, hochmolekularen, vernetzten Polyvinylbutyrale wird im Folgenden in einer bevorzugten Ausführungsform näher beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Das Vernetzungsreagenz kann zum Beispiel im Weichmacher gelöst zum

- 10 Polyvinylbutyral hinzugegeben werden und anschließend kann die Mischung homogenisiert werden.

Die Konzentration des Vernetzungsreagenz liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 0,001 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,005 bis 1,0 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf Polyvinylbutyral.

- 15

Die thermische Vernetzung kann in allen dem Fachmann bekannten beheizbaren Aggregaten, wie z.B. Knetern oder Autoklaven, durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Vernetzung jedoch im Extruder, und zwar vorzugsweise bei Massetemperaturen im Bereich von 80 bis 280°C.

- 20

Begünstigt wird die Vernetzungsreaktion durch die Alkalinität des Polymeren, die üblicherweise zur Stabilisierung des Polyvinylbutyrals eingestellt wird.

25

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist auch eine Formmasse enthaltend das erfindungsgemäße, hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyral.

- 30 Durch den beschriebenen Extrusionsprozess lässt sich das erfindungsgemäße Polyvinylbutyral mit Hilfe einer Breitschlitzdüse auch direkt zu einer Folie verarbeiten. Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyral-Folien sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Folien aus den erfindungsgemäßen, hochmolekularen, vernetzten Polyvinylbutyralen können noch weitere übliche

Zusätze, wie z.B. Oxidationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente sowie Antihafmittel, enthalten.

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist somit auch eine Folie enthaltend das erfindungsgemäße, hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyral.

Die Folien zeichnen sich durch eine erhöhte Reißfestigkeit aus, die insbesondere für die Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern, dem Hauptanwendungsgebiet der Folien, von Vorteil ist.

10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Folien zur Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern.

15

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen ausführlich beschrieben, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

Meßmethoden

Polyvinylalkohol-Gehalt des PVB

20

Dazu wird das PVB mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid in Pyridin acetyliert. Nach der Umsetzung wird mit Wasser das überschüssige Essigsäureanhydrid hydrolysiert und die entstandene Natronlauge potentiometrisch titriert. Der PVOH-Gehalt wird anhand des Verbrauchs an Natronlauge errechnet.

25

Polyvinylacetat-Gehalt des PVB

Dazu wird das PVB in einem Benzylalkohol/Ethanol-Gemisch gelöst. Die Acetylgruppen werden mit einem Überschuss alkoholischer Kalilauge verseift. Die überschüssige Kalilauge wird mit Salzsäure zurücktitriert. Der Polyvinylacetatgehalt wird anhand des Verbrauchs an Salzsäure errechnet.

30

Alkalititer PVB

Dazu wird das PVB in Ethanol gelöst und mit 0,01 molarer Salzsäure bis zum Farbumschlag von grün nach violett titriert. Als Indikator wird ein Gemisch aus

Methylenblau und Neutralrot verwendet. Der Alkalititer wird anhand des Verbrauchs an Salzsäure errechnet.

Mw, Mn

- 5 Die Bestimmung der Molekulargewichte der in den Formmassen enthaltenen Polyvinylbutyrale erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von RI-Detektoren. Die Kalibrierung der Detektoren erfolgt mittels PVB-Eichstandards, deren Absolutwerte mittels statischer Lichtstreuung ermittelt werden; Meßwert-Angaben in g/mol.

10

Reißfestigkeit

- Vor Messung der Reißfestigkeit werden die Folien für 24 Stunden bei 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % klimatisiert. Die Messung der Reißfestigkeit erfolgt mit einer Zug- und Druckfestigkeitsprüfmaschine (Hersteller: Cadis GbR, Typ: BRP 201) gemäß DIN 53455; Meßwert-Angaben in N/mm².
- 15

Schmelzindex

Die Folien werden vor Messung des Schmelzindexes 24 Stunden bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50 % klimatisiert. Die Messung der Folien erfolgt mit einem Schmelzindex-Prüfgerät (Hersteller: Göttfert, Typ: MP-D) bei 190°C mit einer Belastung von 2,16 kg unter Verwendung einer 2 mm-Düse gemäß ISO 1133; Messwert-Angaben in g/10 min.

20

Beispiele und Vergleichsbeispiele

25

Mischung und Extrusion

Polyvinylbutyrale (PVB), die typisch für die Herstellung von Folien für die Verbundsicherheitsglas-Produktion sind (analytische Kenndaten siehe unten), werden vor der Extrusion mit dem Weichmacher Triethylenglykol-di-n-heptanoat (Hersteller: Celanese AG) gemischt. Dies erfolgt in einem Brabender-Labormischer (Modell 826801).

30

In den erfindungsgemäßen Beispielen wird im Weichmacher vor Herstellung der Mischung noch eine bestimmte Menge des erfindungsgemäßen

Vernetzungsreagenz gelöst. Aus den PVB/Weichmacher-Mischungen werden Flachfolien mit einer Dicke von 0,8 mm extrudiert.

Die Extrusionen erfolgen bei allen Beispielen und Vergleichsbeispielen auf einem Doppelschneckenextruder mit gegenlaufenden Schnecken (Hersteller: Haake),

- 5 ausgerüstet mit Schmelzepumpe und Breitschlitzdüse, bei einer Massetemperatur von 190°C.

Beispiele 1, 2 und 3 sowie Vergleichsbeispiel 4

Es werden jeweils 370 g PVB (Polyvinylalkoholgehalt = 20,9 Gew.-%,

- 10 Polyvinylacetatgehalt = 1,1 Gew.-%, Alkalititer = 13 ml 0,01 m HCl/100 g PVB, M_w = 104200 g/mol, M_n = 53600 g/mol) und 130 g Triethylenglykol-di-n-heptanoat eingesetzt.

Der verwendete Vernetzer (siehe unten) bzw. dessen Konzentration (Angaben in ppm bezogen auf PVB) und die an den resultierenden Folien gemessenen Werte
15 sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Beispiele 5, 6 und 7 sowie Vergleichsbeispiel 8

Analog den Beispielen 1, 2 und 3 sowie Vergleichsbeispiel 4 (jeweils gleiches Mischungsverhältnis PVB/Weichmacher), allerdings wird ein Polyvinylbutyral mit
20 den folgenden analytischen Kenndaten verwendet:

Polyvinylalkoholgehalt = 20,4 Gew.-%, Polyvinylacetatgehalt = 0,9 Gew.-%, Alkalititer = 24 ml 0,01 m HCl/100 g PVB, M_w = 103400 g/mol, M_n = 53200 g/mol.

Die untersuchten Vernetzungsreagenzien lassen sich anhand der allgemeinen

- 25 Formel (I) beschreiben (C: R^a und R^c = t-Butyl, alle anderen Reste = Wasserstoff; A: analog C, aber R^a und R^f = Methyl; B: analog C, aber R^f = Methyl):

A = 5,7-Di-t-butyl-3-(3,4-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on

B = 5,7-Di-t-butyl-3-(4-methylphenyl)-3H-benzofuran-2-on

C = 5,7-Di-t-butyl-3-phenyl-3H-benzofuran-2-on

Tabelle 1

Beispiel	Vernetzer	Vernetzer-Konzentration	Reißfestigkeit	Schmelzindex	Mw	Mn
1	A	500 ppm	30,06	1,93	111800	55900
2	B	500 ppm	29,70	2,02	109300	55500
3a	C	500 ppm	30,23	1,78	113400	56100
3b	C	1000 ppm	30,57	1,57	117700	55300
3c	C	2000 ppm	30,75	1,45	119500	55100
4	-	-	28,12	2,88	102600	53400
5	A	500 ppm	30,13	1,86	112500	55700
6	B	500 ppm	29,95	1,96	111000	56100
7a	C	500 ppm	30,48	1,69	115200	56700
7b	C	1000 ppm	30,79	1,42	119900	55300
7c	C	2000 ppm	31,07	1,23	122300	
8	-	-	27,83	2,95	101800	53300

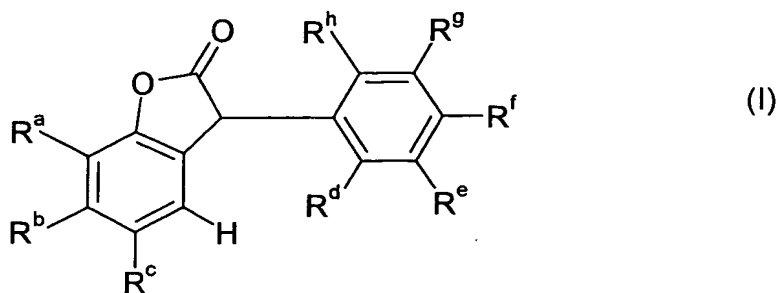
Die Beispiele belegen, dass PVB mit Benzofuranon-Derivaten thermisch vernetzt werden kann. Die Erhöhung des Molekulargewichts durch die Einwirkung der Vernetzungsreagenzien ist erkennbar an der Zunahme des Gewichtsmittels Mw sowie an der Abnahme der Schmelzindex-Werte. Die Vernetzungsreaktion wird begünstigt durch steigende Konzentration des Vernetzers (siehe Beispiele 3a-c bzw. 7a-c) und offenbar auch durch einen höheren Alkalititer (siehe Unterschiede zwischen den Beispielen 1-3 und 5-7). Die Vernetzungsreaktion bewirkt eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von aus den Formmassen hergestellten Folien, erkennbar an der Zunahme der Reißfestigkeiten.

Patentansprüche:

1. Hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit Benzofuranon und/oder mindestens einem Derivat

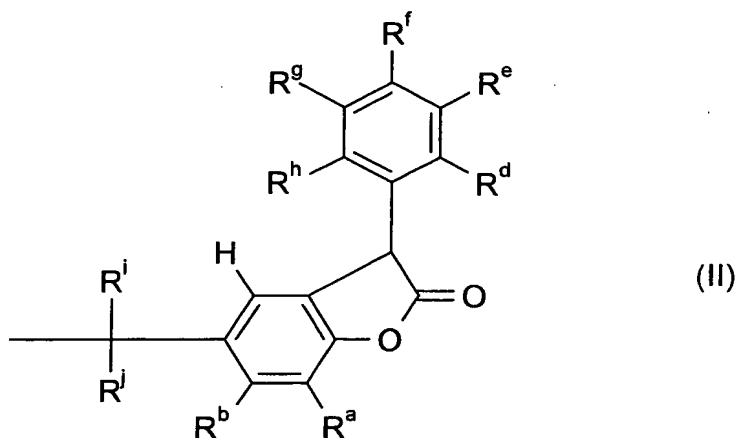
5 desselben als Vernetzungsreagenz.

2. Polyvinylbutyrale gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsreagenz Verbindungen der Formel (I)



worin R^a , R^b , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_{18} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl mono-, di- oder

15 trisubstituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_1 - C_{18} -Alkoxy bedeuten und R^c eine der oben für R^a , R^b , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h angegebenen Bedeutungen besitzt oder einen Rest der Formel (II)



bedeutet, worin R^a , R^b , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und R^i und R^j unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten, wobei mindestens zwei der Reste R^d , R^e , R^f , R^g und R^h Wasserstoff bedeuten, eingesetzt werden.

5

3. Polyvinylbutyrale gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzungsreagenzien Verbindungen der Formel (I), worin

R^b Wasserstoff bedeutet und/oder

R^d bis R^h Wasserstoff bedeuten und/oder

10 R^a und R^c C_1 - C_{18} -Alkyl, insbesondere tert.-Butyl, oder unsubstituiertes oder durch C_1 - C_4 -Alkyl mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl

bedeuten, eingesetzt werden.

4. Polyvinylbutyrale gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet,

15 dass als Vernetzungsreagenzien Verbindungen der Formel (I), worin R^c einen Rest der Formel (II) und R^i und R^j Methyl bedeuten, eingesetzt werden.

5. Polyvinylbutyrale gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie Weichmacher enthalten.

20

6. Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylbutyrals gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das

Vernetzungsreagenz sowie gegebenenfalls der Weichmacher zum Polyvinylbutyral hinzugegeben werden, die Mischung gegebenenfalls homogenisiert wird und bei

25 Temperaturen im Bereich von 80 bis 280°C thermisch vernetzt wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzung durch Zugabe alkalischer oder saurer Additive katalysiert wird.

30 8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Vernetzung in einem Extruder durchgeführt wird.

9. Formmasse enthaltend ein Polyvinylbutyral gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.

10. Folie enthaltend ein Polyvinylbutyral gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5.

11. Verwendung einer Folie gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Sicherheitsverbundgläsern.

Zusammenfassung

Hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft hochmolekulare, vernetzte Polyvinylbutyrale erhältlich durch Vernetzung eines Polyvinylbutyrals mit Benzofuranon und/oder mindestens einem Derivat desselben als Vernetzungsreagenz, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.